

ЗД-44. СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С КАТИОННО-АНИОННЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ В СТРУКТУРЕ

А. А. Васин², М. Г. Зуев², Е. В. Баталова¹, Е. А. Шебухова¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

E-mail: zuev@ihim.uran.ru

Кристаллофосфоры $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{GeO}_4)_{4,5,6}(\text{WO}_4)_{0,4}\text{O}_{2,4-8}$ (1), $\text{CaLa}_{7,875}\text{Eu}_{1,125}(\text{GeO}_4)_{5,6}(\text{WO}_4)_{0,4}\text{O}_{2,9-8}$ (2) со структурой типа апатит германата были синтезированы методом пиролиза металлоорганической матрицы, образованной пластификатором, полученным при взаимодействии лимонной кислоты и этилового спирта, и катионами Ca^{2+} , La^{3+} , Eu^{3+} , осажденными в матрицу из растворов соответствующих нитратов, а также катионами Ge^{4+} и W^{6+} , присоединенными к органическому связующему посредством введения в полимерно-солевую композицию растворов GeO_2 и WO_3 в водном аммиаке. После выпаривания и термического разложения образовавшейся резиноподобной массы прекурсоры были прокалены в температурном интервале $200 \div 950^\circ\text{C}$ с шагом $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Синтезированные порошки, содержащие фазу апатита, были спрессованы и отожжены при 1250°C в течение 8 ч.

Методом РФА удалось установить фазовый состав полученных кристаллофосфоров. Образцы (1) и (2) образовали чистые фазы типа апатит германата (Пр. гр. $P 6_3/m$; ICSD 59730). Методами люминесцентной спектроскопии обнаружено наличие в обоих образцах как низкоспинового состояния европия – $\text{Eu}(\text{III})$, так и высокоспинового – $\text{Eu}(\text{II})$. Ионы Eu^{3+} обуславливают присутствие в спектрах фотолюминесценции серии узких линий в области $570\text{--}720\text{ нм}$, соответствующих переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, а Eu^{2+} – наличие широких $f\text{--}d$ -полос в области $430\text{--}570\text{ нм}$, отвечающих переходам $4f^65d^1 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ для ионов активатора, расположенных в двух неэквивалентных кристаллографических позициях. Для так называемого «нестехиометрического» апатита (2) интенсивность высвечивания ионов Eu^{3+} ниже, а ионов Eu^{2+} выше, чем для образца (1), что приводит к смещению цвета на диаграмме МКО 1931 от красно-оранжевого (координаты цветности $x = 0,579$, $y = 0,339$) для люминофора (1) до розового, граничащего с белым ($x = 0,418$, $y = 0,299$) для образца (2) (длина волны возбуждения – 370 нм). Твердые растворы $\text{Sr}_2\text{La}_{8-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ (3) были синтезированы посредством модифицированного метода Печини по методике, аналогичной той, которая использовалась при получении соединений (1) и (2). Аттестация фазового состава синтезированных образцов проводилась при помощи РФА. Установлено, что все твердые растворы (3) образовали чистые фазы типа апатит германата (карточка ICSD 59730). Методами люминесцентной спектроскопии установлено, что образцы (3) являются эффективными преобразователями ИК-излучения в свечение в видимой области спектра. На спектрах апконверсии, полученных при возбуждении образцов (3) лазерным излучением с длиной волны 980 нм , наблюдаются узкие линии в синей ($480\text{--}510\text{ нм}$), зеленой ($510\text{--}560\text{ нм}$), красной ($660\text{--}710\text{ нм}$) и ближней ИК ($790\text{--}850\text{ нм}$) областях, соответствующих переходам ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ соответственно. Наибольшую интенсивность свечения в зеленой и красной областях спектра имеет состав с $x = 0,075$. При возбуждении люминофоров (3) УФ-излучением (длина волны 378 нм) наблюдается серия линий в области $450\text{--}570\text{ нм}$, обусловленная переходами ${}^4\text{F}_{5/2,7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, причем при увеличении x интенсивность линий, соответствующих переходам с уровней ${}^4\text{F}_{5/2}$ и ${}^4\text{F}_{7/2}$, уменьшается.

Работа выполнена при поддержке Уральского отделения Российской академии наук (проект № 18-10-3-32).